

RESIN COMPOSITION FOR METAL RUST PREVENTION

Patent number: JP9124838
Publication date: 1997-05-13
Inventor: OTSUKA YOSHITOMO
Applicant: AICELLO CHEMICAL CO
Classification:
- international: *B65D81/24; C08K3/24; C08K3/28; C08K5/00; C08K5/098; C08L101/00; C09D5/00; C23F11/00; B65D81/24; C08K3/00; C08K5/00; C08L101/00; C09D5/00; C23F11/00; (IPC1-7): C08K5/098; C08K3/24; C08K3/28; C08K5/00; C08L101/00*
- european:
Application number: JP19950303857 19951027
Priority number(s): JP19950303857 19951027

Report a data error here

Abstract of JP9124838

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in rust preventing effect, useful for packing and housing various kinds of metal products, by blending a thermoplastic composition with a p-tertiary butylbenzoic acid metal salt and, if necessary, a vaporizable rust preventive. **SOLUTION:** (A) A thermoplastic resin is mixed with (B) at least one of p-tertiary butylbenzoic acid metal salts of the formula (M is Na or K). At least one component such as triammonium phosphate, ammonium molybdate or dicyclohexylammonium nitrite is preferably used as an auxiliary component. This auxiliary component is obtained by blending one of those substances with pellets, powder, etc., of the component A by a proper mixing means and making the blend into a compound by a Banbury mixer, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124838

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/098	K A R		C 0 8 K 5/098	K A R
3/24	K A F		3/24	K A F
3/28	K A G		3/28	K A G
5/00	K A J		5/00	K A J
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
審査請求 有 請求項の数2 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-303857

(22) 出願日 平成7年(1995)10月27日

(71) 出願人 000100849

アイセロ化学株式会社

愛知県豊橋市石巻本町字越川45番地

(72) 発明者 大塚 良知

愛知県豊橋市緑ヶ丘1丁目6-5

(74) 代理人 弁理士 藤野 清也 (外1名)

(54) 【発明の名称】 金属防錆用樹脂組成物

(57) 【要約】

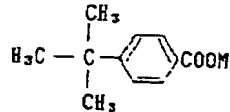
【課題】 種々の金属に対して長期間にわたり防錆効果を維持し、気化性防錆剤と相互間の反応による防錆効果の低下がなく、熱可塑性樹脂との相溶性が優れ、包装内部雰囲気湿度上昇をもたらさない金属防錆用樹脂組成物の提供。

【解決手段】 p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウム及び／又はカリウムを、単独又は気化性防錆剤とともに含有させてなる熱可塑性樹脂組成物を金属との接触面に存在させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂に下式のp-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩を少なくとも一種を含有することを特徴とする金属防錆用の樹脂組成物。

【化1】



(式中、MはNa又はKを表わす)

【請求項2】 リン酸三アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、ナイトライト、ジシクロヘキシルアンモニウム・カプリレート、シクロヘキシルアミン・カーバメート、シクロヘキシルアミン・ラウレート、ジイソプロピルアンモニウム・ナイトライト、ニトロナフタリンアンモニウム・ナイトライト、アンモニウムベンゾエート、シクロヘキシルアミンベンゾエート及びジシクロヘキシルアミンリン酸塩より選ばれた有機酸塩、ベンゾトリアゾール、トリル・トリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール、3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾールより選ばれた複素環式アミン又はイミン化合物、尿素、チオ尿素及びウロトロピンより選ばれた尿素系化合物、ナトリウムベンゾエート、フタル酸ナトリウムより選ばれた芳香属酸塩、並びに亜硝酸ソーダ及びクロム酸ナトリウムより選ばれた無機酸塩の少なくとも一成分を補助成分として使用してなる請求項1の金属防錆用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防錆を必要とする各種金属製品を包装及び収納するための金属防錆用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、防錆を目的として金属製品を包装および収納するための手段には、熱可塑性樹脂に防錆剤を縛り込んでフィルム、糸、容器等に成形したり、クラフト紙等に防錆剤を溶解した液を含浸させ、さらにポリエチレン等の包材で包装する方法が知られていた。これらに使用される防錆剤として、ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩、亜硝酸ソーダ等があるが、これらの防錆剤はいずれも多種の金属に対する防錆効果がなく、特にジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩は鉄類に対しては効果が認められるが、アルミニウム、銅などの非鉄金属類に対しては激しい腐食性があるため、包装する金属の種類が限定されていた。また亜硝酸ソーダ等の無機系防錆剤は熱可塑性樹脂と相溶しないため、樹脂中に練り込み熱溶解成形によりフィルムにした場合に、防錆剤の周辺の樹脂層が不規則に延伸され、厚みムラが生じたり、ときにはピンホールが生じ、生産上大きなロスが生じることがあ

った。このためヒートシールで密封された雰囲気内でも薄肉部での透湿度上昇から結露が起きやすい高湿度の雰囲気となり、防錆の面から悪影響を及ぼしていた。即ち、微粉碎して均一に分散させ、厚みムラをなくしたとしても、亜硝酸ソーダは潮解性を有するため、包装内の絶対水分量が上昇し、結露が起きやすい雰囲気が形成される傾向にあった。

【0003】 特にジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩、ベンゾトリアゾール等の気化性防錆剤のみ含有されている熱可塑性樹脂成形物を使用した場合に、成形物と金属との接触部では錆が発錆しやすい傾向にある。即ち、上記樹脂成形物による金属包装後の保管した時の気温、湿度の変化から熱伝導率のよい金属表面に結露水が生じ、発生した結露水に対する気化性防錆剤の溶解度が低いいため、水溶性防錆剤としての効力が弱く、錆が発生する。これは接触部では結露水中の溶存酸素の作用で通気差電池を形成し、溶存酸素の供給が少ない隙間内表面が供給の多い自由表面に対してアノードとなり、錆が進行するため、気化性防錆剤だけでは防錆が困難であった。また、気化性防錆剤を含むポリエチレン袋の防錆効果を高めるために樹脂組成物中における気化性防錆剤の濃度を高めることも試みたが、気化性防錆剤を大量に必要とするばかりでなく、気化性防錆剤はより高温度で熱可塑性樹脂と同時に熱溶解、押出し成形されるため防錆剤が熱分解し、気化飛散による製造環境の著しい悪化をまねき作業者の安全衛生面から実施は困難であるばかりでなく、気化ロスが大きいために防錆効果は少なく、経済的にきわめて不利となっていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術によって解決できなかった課題、即ち、多種の金属に対して長期間にわたり防錆効果を維持し、気化性防錆剤との相互間の反応による防錆効果の低下がなく、熱可塑性樹脂との相溶性が優れ、さらには包装内部雰囲気の高湿度上昇をもたらさない金属防錆用の熱可塑性樹脂組成物を提供することを課題としたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、p-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩、さらに、必要に応じて少なくとも一種以上の気化性防錆剤とともに、熱可塑性樹脂中に含有させ、フィルム、糸、容器等の成形物としたもの、もしくは前記防錆剤成分を含む熱可塑性樹脂組成物の溶液を熱可塑性樹脂成形物の表面にコーティングして被覆層を形成することによって上記課題を解決した。また、本発明の組成物は、フィルム、シート、容器、緩衝材、繊維、割繊維、不織布、テープ等として使用すればよく、金属防錆のために、熱可塑性樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン、ブチン-1等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル樹脂、ブタジエン・スチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、

ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12、非晶質ナイロン等のポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニルやアクリル酸エステル等の共重合体樹脂、アイオノマー樹脂等をあげることができる。いずれの樹脂を用いた場合においても、p-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩を含有する層が、金属と接する面に存在することが好ましい。フィルムとして使用する場合、水蒸気バリアー性に優れた樹脂との共押し積層フィルム、ラミネート多層フィルムとして使用することが防錆効果を一層向上させる。

【0006】また、本発明で用いるp-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩は、水に対する溶解性が優れ、結露水中にも非常に溶け込みやすい物質であり、結露水が存在しても優れた防錆効果を発揮することができる。また、その融点は220～230℃付近であり、熱に対して比較的安定であり、毒性もラットに対しLD₅₀:約800g/Kgと、安全性の高い物質で、成形時に作業環境を悪化させることはない。その理由については明らかでないが、ナトリウム塩又はカリウム塩以外のp-ターシャリ・ブチル安息香酸、p-ターシャリ・ブチル安息香酸亜鉛、p-ターシャリ・ブチル安息香酸カルシウム、p-ターシャリ・ブチル安息香酸バリウムには良好な防錆効果がないことを数々の試験から確認した。本発明の金属塩としてはナトリウム塩又はカリウム塩が適当である。またターシャリ・ブチル基以外のアルキル基を有する安息香酸金属塩は、良好な防錆効果を有しないことも確認した。

【0007】本発明で用いるp-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩に併用する市販の気化性防錆剤としては、アミン又はアンモニウムの無機酸塩、それらの有機酸塩、複素環式アミン又はイミン化合物、尿素系化合物、芳香族酸塩及び無機酸塩の群より選ばれた化合物が適当である。上記市販の気化性防錆剤として、アミン又はアンモニウムの無機酸塩、それらの有機酸塩には、リン酸三アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、ナイトライト、ジシクロヘキシルアンモニウム・カプリレート、シクロヘキシルアミン・カーバメート、シクロヘキシルアミン・ラウレート、ジイソプロピルアンモニウム・ナイトライト、ニトロナフタリンアンモニウム・ナイトライト、アンモニウムベンゾエート、シクロヘキシルアミンベンゾエート、ジシクロヘキシルアミンリン酸塩などが、複素環式アミン又はイミン化合物には、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール、3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾールなどが、尿素系化合物には尿素、チオ尿素、ウロトロピンなどが、芳香族酸塩には、ナトリウムベンゾエート、フタル酸ナトリウムなどが、無機酸塩には、亜硝酸ソーダ、クロム酸ナトリウムなどが夫々挙げられる。そして気化性防錆剤は、上記化合物の一種またはそれ以上を補助成分として、適宜、組合わせて

使用することが可能で、気化性防錆剤の併用によって気化防錆効果の一層の改善を図ることができる。

【0008】本発明においてp-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩を熱可塑性樹脂中に含有する方法として、熱可塑性樹脂のペレット、粉末等に適当な混練手段を用いて混合し、パンバリーミキサー、ミキシングロールニーダー、二軸混練押し機等の装置を用いてコンパウンド化することにより得られる。気化性防錆剤のコンパウンドも同様な方法により得られ、これらを基本樹脂にブレンドし、インフレーション法又はT-ダイキャスト法、ブロー成形法、インジュクション法、レギュラー紡糸法、スパンボンド法などの溶融押し成形を行なう。また、成形物表面にコーティングする場合は、1例としてp-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩をアクリル酸エステル樹脂又はメタクリル酸エステル樹脂の溶剤溶液中に分散させ、基材となる成形物にナイフコーター、ロールドクターコーター、メイヤーバーコーター法、スプレー、浸漬等の手段にて塗布、乾燥して容易に得られる。

【0009】本発明の防錆効果は、包装や収納に用いた成形物とそれによって包装された金属製品との接触面に、外気の温湿度変化から結露が生じた場合、成形物表面に析出したp-ターシャリ・ブチル安息香酸金属塩が結露水中に溶解し、金属表面に吸着され、薄い疎水皮膜を形成する。そのため金属の溶出を防ぎ、アノード剤として防錆効果が発揮されると推定される。梱包環境や金属自体の温度が上昇し、結露水が蒸発すると、飽和濃度に達した本発明のp-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウム又はp-ターシャリ・ブチル安息香酸カリウムは析出し、包装された金属表面を覆うため、長期間にわたって防錆効果が維持できるものと考えられる。以下に本発明の好ましい実施例について説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】

【実施例1】p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムを低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F218-1 密度=0.919 MI=1.0）に対して20.0重量部添加し、二軸押し機にて混練し、空冷により冷却後ペレタイザーを通してマスターバッチペレットを調製した。このマスターバッチ16重量部とこれに使用した樹脂 100重量部とを、よくブレンドして、インフレーション法により150℃の成形温度でp-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウム2.3重量%を含有する厚さ100μmのフィルムを作製した。このフィルムの試験片（表1）の防錆試験結果を表2に示す。

【0011】

【実施例2】p-ターシャリ・ブチル安息香酸カリウムを実施例1で使用した低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F218-1 密度=0.919 MI=1.0）に対して20.0重量部添加し、二軸押し機にて混練し、空冷により冷却後ペレタイザーを通してマスターバッチペレットを調製し

た。このマスタバッチ16重量部とこれに使用した樹脂100重量部とを、よくブレンドして、インフレーション法により150℃の成形温度でp-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウム2.3重量%を含有する厚さ100μmのフィルムを作製した。このフィルムの防錆試験結果を表2に示す。

【0012】

【実施例3】p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムを実施例1～2で使用した低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F218-1 密度＝0.919 MI＝1.0）に対して15.0重量部、さらに気化性防錆剤としてジシクロヘキシルアンモニウム・ナイトライトを10.0重量部添加し、130℃に設定された二軸押出機にて混練し、空冷により冷却後ペレタイザーを通してマスタバッチペレットを調製した。このマスタバッチ20重量部とこれに使用した樹脂100重量部とをよくブレンドして、インフレーション法により150℃の成形温度でp-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウム2.0重量%、ジシクロヘキシルアンモニウム・ナイトライト1.3重量%を含む、厚さ100μmのフィルムを作製した。このフィルムの防錆試験結果を表2に示す。

【0013】

【実施例4】p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムを実施例1～3で使用した低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F218-1 密度＝0.919 MI＝1.0）に対して20.0重量部、さらに気化性防錆剤としてベンゾトリアゾール5.0重量部を添加し、110℃に設定された二軸押出機にて混練し、空冷により冷却した後、ペレタイザーを通してマスタバッチペレットを調製した。このマスタバッチ10重量部とこれに使用した樹脂100重量部とをよくブレンドして、インフレーション法により130℃の成形温度でp-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムを1.5重量%、ベンゾトリアゾールを0.4重量%含有する厚さ100μmのフィルムを作製した。このフィルムの防錆試験結果を表2に示す。

【0014】

【実施例5】p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムを高密度ポリエチレン（三井石油化学（株）製ハイゼックス5000S 密度＝0.954 MI＝0.8）に対して14.0重量部添加し、200℃に設定された二軸押出機にて混練した後、空冷により冷却し、ペレタイザーを通してマスタバッチペレットを調製した。このマスタバッチ10重量部とこれに使用した樹脂100重量部とをよくブレンドして、インフレーション法により195℃の成形温度で扁平化した筒状のフィルムを成形した。チューブの一方端部を切断してフラットフィルムとし、145℃にて一軸方向に2.2倍延伸させた厚み70μmのフィルムを、延伸方向と平行に2mmの細かい割れ目を入れ、繊維状にスリットした。この繊維状物を40μmの低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F213-P 密度＝0.923 MI＝1.5）フィルム上で

縦・横に配置させ、150℃にて厚み160μmとなるよう熱溶着させ、p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムを1.1重量%含有する不織布とフィルムとのラミネート品を作成した。ここで使用した低密度ポリエチレンフィルムは、別のインフレーション成形機で、成形温度140℃にて製膜したものを使用した。この不織布側を、試験片と接するように包み防錆試験した。この不織布の防錆試験結果を表2に示す。

【0015】

【実施例6】p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムをポリプロピレン樹脂（三菱化成（株）製1501F 密度＝0.90 MI＝9.0）に対して15重量部、さらに気化性防錆剤としてジシクロヘキシルアミンリン酸塩を8.0重量部を添加し、バンバリーミキサーにより温度180℃で2時間混練した後、ペレタイザーを通してマスタバッチペレットを調製した。このマスタバッチ17重量部とこれに使用した樹脂100重量部とを、よくブレンドして、Tダイキャスト法にて200℃の成形温度でp-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウム1.8重量%、ジシクロヘキシルアミンリン酸塩を0.9重量%含む、厚さ200μmのポリプロピレン板を作成した。このポリプロピレン板を150℃に加熱し、真空成形にて表1に示す4種の金属製品が収納可能なトレーを作成した。冷却は50℃にて行ない、離型させ試験品とした。トレー上面は先のポリプロピレン板を密封できる大きさにカットし、蓋として用いた。このトレー容器の防錆試験結果を表2に示す。

【0016】

【実施例7】p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムおよび気化性防錆剤としてベンゾトリアゾール粉末を溶剤（MEK）中に攪拌分散させ、さらにアクリル酸ブチル系粘着剤（三洋化成（株）製）と混合し、溶解させた。次に、上記粘着剤100重量部に対し、メラミン樹脂系架橋剤（日立化成（株）製）6.0重量部及びリン酸モノブチルエステル架橋促進剤（城北化学（株）製）0.06重量部を添加した。予めインフレーション法により成形温度160℃で成形した厚み70μmのポリプロピレン（三菱油化（株）製 FL6S 密度＝0.90 MI＝2.3）基体フィルムの表面に、上記混合液をメイヤーバーにてコート層が30μmの厚みになるよう塗布し、80℃の熱風で乾燥した。基体フィルムに対し、p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウム濃度が1.3重量%、ベンゾトリアゾールが0.4重量%含有される厚み100μmのフィルムを作成した。このコーティングされたフィルムの防錆試験結果を表2に示す。

【0017】

【比較例1】実施例1～4で使用した低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F218-1 密度＝0.919、MI＝1.0）からインフレーション法により150℃の成形温度で厚さ100μmのフィルムを実施例1と同じ製法で作成した。このフィルムの防錆試験結果を表2に示す。

【0018】

【比較例2】実施例3と同様な方法で、実施例1～4で使用した低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F218-1 密度＝0.919、MI＝1.0）に対してジシクロヘキシルアンモニウム・ナイトライト25.0重量部を含有するマスタバッチペレットを作製した。このマスタバッチ20.0重量部とこれに使用した樹脂100重量部とをよくブレンドして、インフレーション法により135℃の成形温度でジシクロヘキシルアンモニウム・ナイトライト3.3重量%含有する厚さ100μmのフィルムを作成した。このフィルム防錆試験結果を表2に示す。

【0019】

【比較例3】実施例1～4で使用した低密度ポリエチレン樹脂（住友化学（株）製 F218-1 密度＝0.919、MI＝1.0）に対してベンゾトリアゾールを28.0重量部含有するマスタバッチペレットを110℃に設定された二軸押出機にて混練し、空冷により冷却後、ペレタイザーを通してマスタバッチペレットを作製した。このマスタバッチ20重量部とこれに使用した樹脂100重量部とをよくブレンドして、インフレーション法により130℃の成形温度でベンゾトリアゾールが9.6重量%になるように、150℃の成形温度で厚さ100μmのフィルムを作成した。しかし、マスタバッチペレット製造時、およびフィルムの製

膜時には過剰な気化性防錆剤の気化ガスが発生し、製造環境内が著しく悪化させた。得られたフィルムの防錆試験結果を表2に示す。

【0020】防錆試験結果

各フィルム（実施例1～5、実施例7、および比較例1～3）をヒートシールし、60×90mmの袋をつくる。ソルベントナフサにて超音波洗浄した4種類の試験片（表1）を風乾した後、先のフィルムから作ったおのおの袋に入れ、密封し、環境下（イ）に30日間放置した。実施例6は、洗浄、風乾した4種類の試験片をトレー容器内に入れ、蓋で密封し環境下（イ）に放置した。この時の試験片の全面積に対する錆および変色の発生率を評価基準（ロ）に従い評価し、表2に示した。

（イ）試験環境条件：49℃、相対湿度95%以上（純水をヒーターで加熱し、雰囲気内を調温、調湿する。）

（ロ）評価基準

◎：錆、変色無し

○：点錆、わずかな変色発生

△：試験片の面積に対し10%未満に錆又は、変色

×：試験片の面積に対し10～50%未満に錆又は、変色

××：試験片の面積に対し50%以上に錆又は、変色

【0021】

【表1】

金 属 名	金属のサイズ	J I S No.
銅 板	1.2 × 30 × 50mm	J I S G 3141
銅 板	1.2 × 30 × 50mm	J I S H 3100
アルミニウム	1.6 × 30 × 50mm	J I S H 4000
溶融亜鉛メッキ鋼板	1.4 × 30 × 50mm	J I S H 8610

試 験 片

【0022】試験結果

【表2】

防錆試験結果

試験例	試験片の種類			
	銅板	銅板	アルミニウム	溶融亜鉛メッキ銅板
実施例1	◎	◎	○	◎
実施例2	◎	○	○	◎
実施例3	◎	△	△	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	○	◎
実施例6	◎	◎	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎	◎
比較例1	××	××	××	×
比較例2	△	××	××	△
比較例3	××	△	×	×

【0023】

【発明の効果】以上に説明したように、p-ターシャリ・ブチル安息香酸ナトリウムまたは、p-ターシャリ・ブチル安息香酸カリウムと適宜の気化性防錆剤とを組み合わせることにより、ほとんどの金属に対して長期間にわたり防錆効果を維持し、気化性防錆剤との相互間の反応により防錆効果が低下することなく、しかも少量の気化性

防錆剤ですむため、製造環境を悪化させずに製造でき、コスト的にも安価な金属防錆用成形物の樹脂組成物を提供することが可能になる。よって本発明は、従来の問題を解決することができ、有用な金属防錆用成形物の樹脂組成物の提供は、業界に寄与することが極めて大である。